

Numéro d'Enregistrement
C.N.R.S.

A O 5796

T H E S E

de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université de Paris VI

par

Pierre SPINAT

Contribution à l'étude des carbosiliciures de manganèse et de fer

Soutenue le 18 Juin 1971

Article Principal

Numéro d'Enregistrement
C.N.R.S.

A 0 5796

T H E S E

de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université de Paris VI

par

Pierre SPINAT

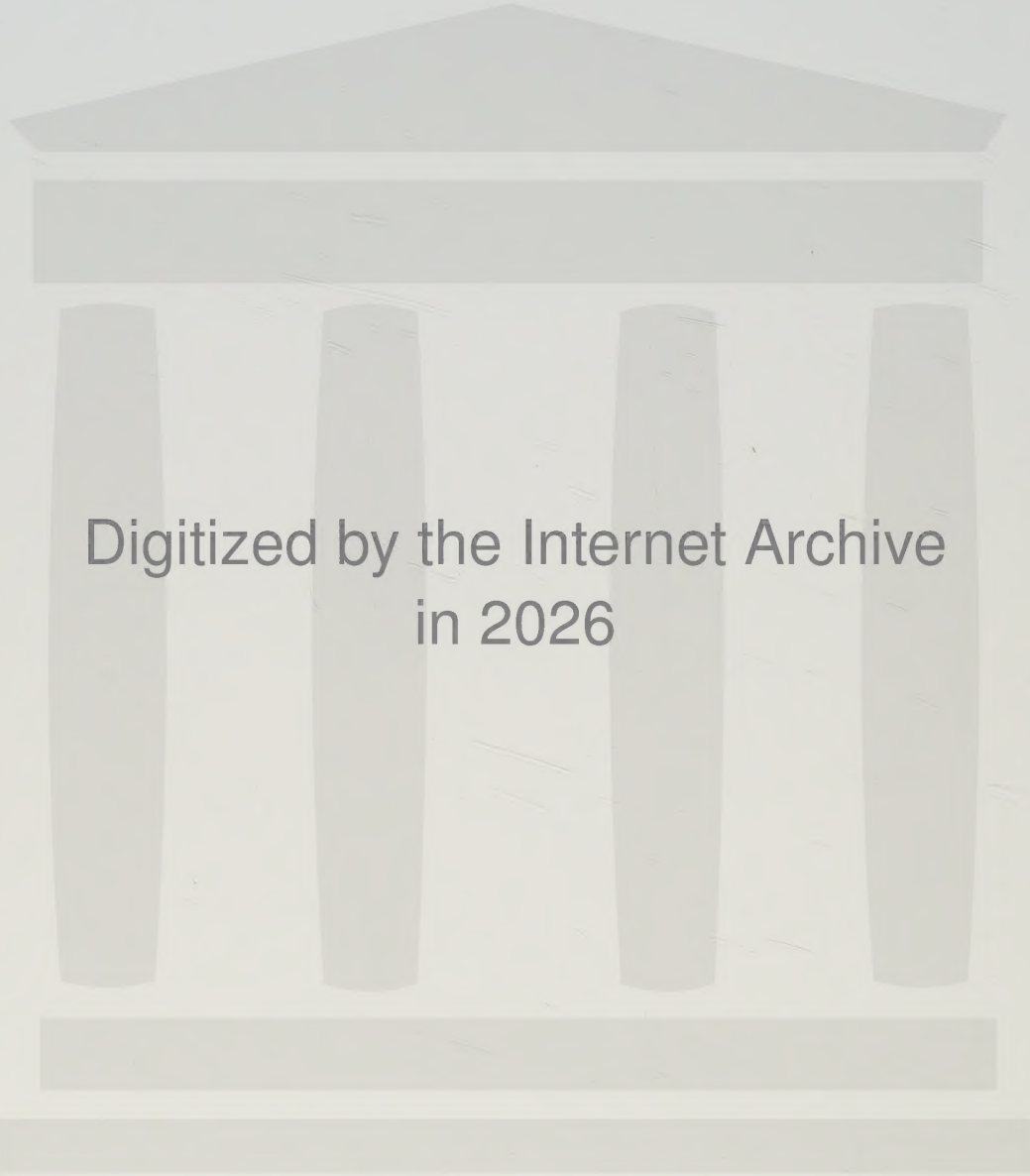
Contribution à l'étude des carbosiliciures de manganèse et de fer

Soutenue le 18 Juin 1971

Article Principal

EXTRAIT

du Bulletin de la Société française de Minéralogie
et de Cristallographie, 99, 1976.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550410_0016

Études par diffraction de neutrons de la phase Mn_5SiC et des solutions solides $(Mn_{1-x}Mo_x)_5SiC$, $(Mn_{1-x}Fe_x)_5SiC$. Propriétés structurales et magnétiques

par PIERRE SPINAT et PAULETTE HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S., Université P. et M.-Curie (1).

Résumé. — Dans la phase Mn_5SiC les positions des atomes de carbone ont été précisées et affinées à partir d'un spectre de diffraction de neutrons réalisé sur poudre à température ambiante. L'environnement métallique des atomes de carbone se présente sous forme de prismes droits à bases triangulaires. Mn_5SiC se rattache donc à la fois aux phases intermétalliques complexes par son schéma structural d'ensemble et aux composés de la famille cémentite par l'entourage du carbone.

La diffraction de neutrons des solutions solides a montré que la substitution du manganèse par un métal de transition se fait sur des sites distincts selon la taille de l'atome substituant.

Les études magnétiques et la diffraction de neutrons à basse température ont révélé que les propriétés magnétiques évoluent d'une façon remarquable dans les solutions solides spécialement dans celle du molybdène, mais que la structure magnétique correspondante, avec deux sous-réseaux, est d'une très grande complexité.

Mots clés : phases intermétalliques complexes, diffraction de neutrons, propriétés structurales, propriétés magnétiques.

Neutron diffraction studies of the Mn_5SiC phase and the solid solutions $(Mn_{1-x}Mo_x)_5SiC$, $(Mn_{1-x}Fe_x)_5SiC$. Structural and magnetic properties.

Abstract. — The carbon atomic coordinates have been refined from neutron diffraction pattern on powder at the ambient temperature. These carbon atoms are located in the center of right prisms whose the bases are triangular. The Mn_5SiC phase is related to intermetallic complex phases by the structural design and belongs to the family of cementite carbides by the neighbourhood of carbon.

The neutron diffraction of the solid solutions allowed to show that the substitution of manganese by a transition metal takes place in different sites according to the size of the substituent atom.

Magnetic studies and neutron diffraction at low temperature have shown that magnetic properties change in a remarkable way when in solid solutions, especially with molybdenum, but the magnetic structure, with two lattices, presents a great complexity.

Key words : intermetallic complex phases, neutron diffraction, structural properties, magnetic properties.

INTRODUCTION.

La connaissance de la structure du composé Mn_5SiC (Spinat *et al.*, 1970) a été un élément essentiel dans l'étude du diagramme ternaire Mn-Si-C. En effet, elle a facilité la détermination par rayons X de la structure de la phase « Mn_8Si_2C » et guidé son interprétation (Spinat *et al.*, 1975). L'existence, dans ces composés, de solutions solides parfois totales avec le fer (Sénateur *et al.*, 1965 ; Spinat

et al., 1972) a permis d'accéder au système Fe-Si-C, fondamental dans la métallurgie des fontes et des aciers.

Après une étude préalable des propriétés magnétiques de Mn_5SiC et des solutions solides $(Mn_{1-x}Fe_x)_5SiC$ et $(Mn_{1-x}Mo_x)_5SiC$, le présent travail a pour but, à l'aide de la diffraction de neutrons, de déterminer les positions des atomes de carbone dans la phase Mn_5SiC , d'expliquer le comportement structural des solutions solides, et de proposer une structure magnétique satisfaisant aux différents résultats expérimentaux.

(1) Tour 16, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

I. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Les différents échantillons sont préparés par diffusion thermique dans l'état solide, en ampoule de silice vide d'air, à partir du mélange d'éléments de haute pureté pris à l'état pulvérulent.

Les produits obtenus sont systématiquement contrôlés à l'aide de clichés de rayons X effectués sur poudre par méthode de Seeman-Bohlin (λ FeK α , étalon interne de silicium (Swanson et Fuyat, 1953)), et par analyses thermomagnétiques. Celles-ci sont réalisées à l'aide d'un appareil du type balance de torsion fonctionnant dans un intervalle de température allant de 77 K à 1 500 K.

Les courbes de susceptibilité magnétique sont obtenues au moyen d'une balance paramagnétique dont le domaine d'étude se situe entre 300 K et 1 200 K. Les mesures sont faites en référence à un étalon de pyrophosphate de manganèse très pur.

Les aimantations sont mesurées entre 4,2 K et 275 K suivant la méthode d'extraction axiale. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à partir d'échantillons de fer et de nickel purs élaborés par zone fondue.

II. — ÉTUDES MAGNÉTIQUES.

I. Mn_5SiC .

Le caractère magnétique du composé Mn_5SiC a déjà été mentionné (Spinat *et al.*, 1970). Le point de Curie de cette phase se situe à 284 K. L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (fig. 1) laisse penser

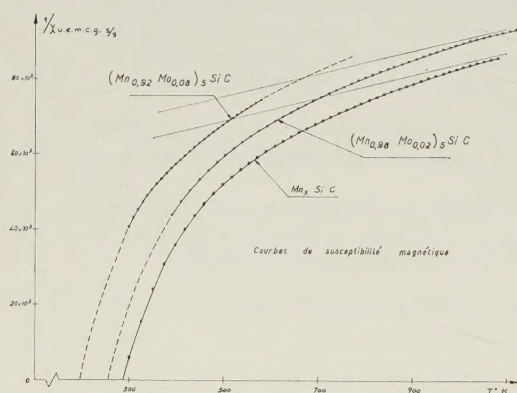


FIG. 1. — Courbes de susceptibilité magnétique.

qu'en dessous de 284 K, Mn_5SiC présente une structure magnétique ordonnée du type « ferrimagnétique ». Les courbes thermomagnétiques, sous champ de l'ordre de 1 K Oe, révèlent au voisinage de 50 K une anomalie. Cette anomalie disparaît totalement pour des champs de l'ordre de 20 K Oe (fig. 2).

Les courbes d'aimantation montrent une saturation incomplète de l'échantillon, dans un champ

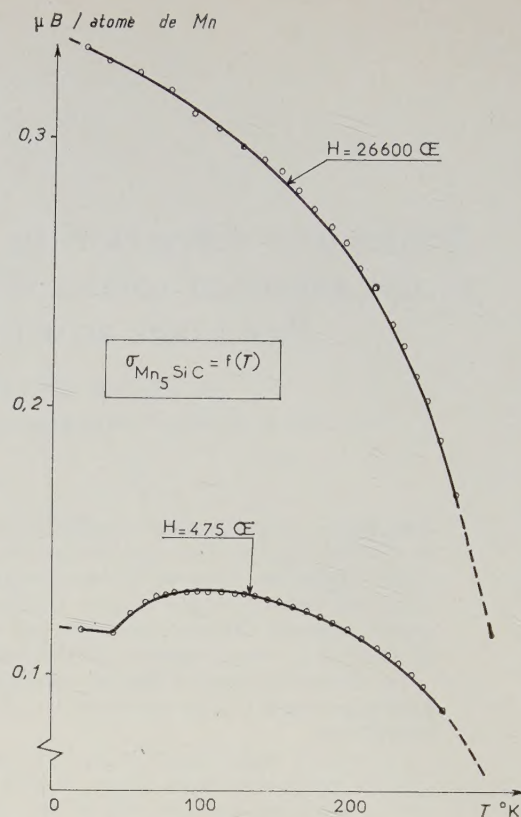


FIG. 2. — Courbes d'aimantation de Mn_5SiC en fonction de la température.

de 26,6 K Oe à 20,4 K. Dans ces conditions, la mesure du moment magnétique n'est guère possible. Pour fixer un ordre de grandeur, à 20 K et sous 26,6 K Oe, l'aimantation mesurée est de 0,35 μB par atome de manganèse (fig. 3).

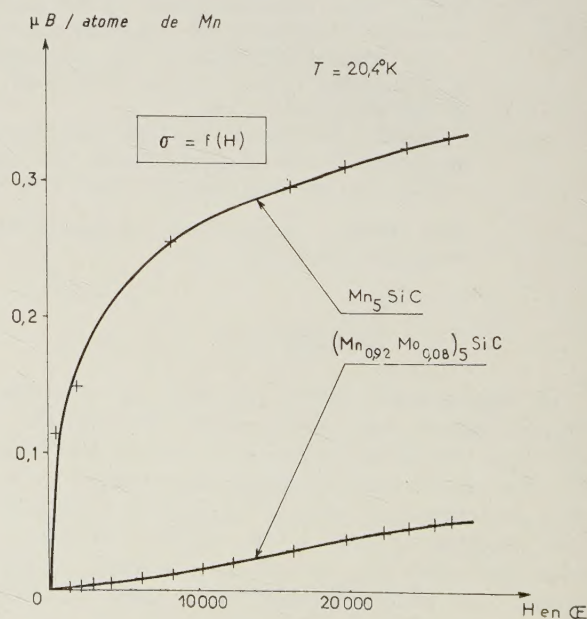


FIG. 3. — Comparaison entre les courbes d'aimantation de Mn_5SiC et de $(\text{Mn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08})_5\text{SiC}$ (température constante).

2. Solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{SiC}$.

Le fer se substitue au manganèse dans la proportion de 60 % atomique. En suivant l'évolution de la température de Curie ($T > 77\text{ K}$; fig. 4) et du moment magnétique en fonction de la substitution, un minimum très accentué a été mis en évidence, dans un cas comme dans l'autre, au voisinage de 40 % atomique. Cette singularité dans la variation

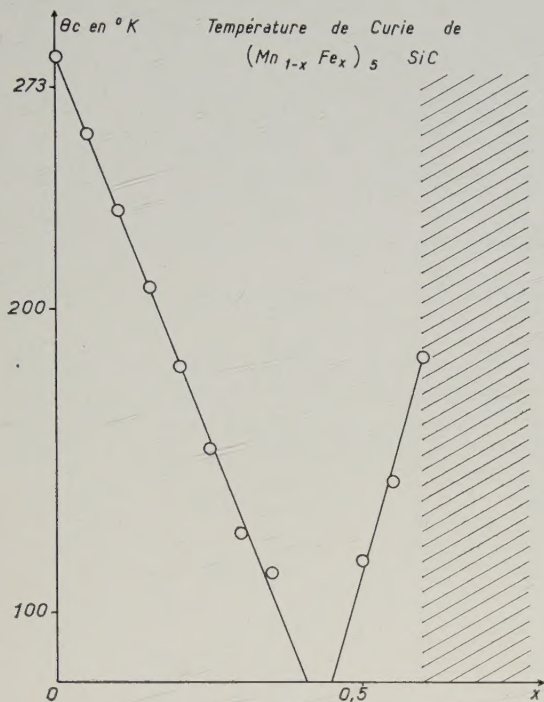


FIG. 4. — Variation de la température de Curie de la solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{SiC}$.

des points de Curie et de l'aimantation pourrait être liée à une substitution ordonnée, mais, ni la diffraction des rayons X, ni les courbes de variations de paramètres (Spinat *et al.*, 1970) n'ont donné confirmation de cette hypothèse. C'est pourquoi le composé $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_5\text{SiC}$ a été préparé en vue d'une étude par diffraction de neutrons.

3. Solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)_5\text{SiC}$.

Le molybdène a non seulement facilité l'étude cristallographique en permettant la différenciation des sites métalliques (Spinat *et al.*, 1970) mais il a également modifié d'une façon remarquable les propriétés magnétiques de Mn_5SiC . Si les courbes de susceptibilité, pour des substitutions inférieures à 16 % atomique (fig. 1) sont du même type que celle de Mn_5SiC , les courbes d'aimantation des composés $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)_5\text{SiC}$ révèlent l'existence d'une transition magnétique (fig. 5) du type antiferromagnétique-ferrimagnétique. Les courbes de variations du point de Curie et de la température de transition en fonction de la substitution en molybdène, convergent au voisinage de la teneur de 16 % atomique, fermant ainsi le domaine ferrimagné-

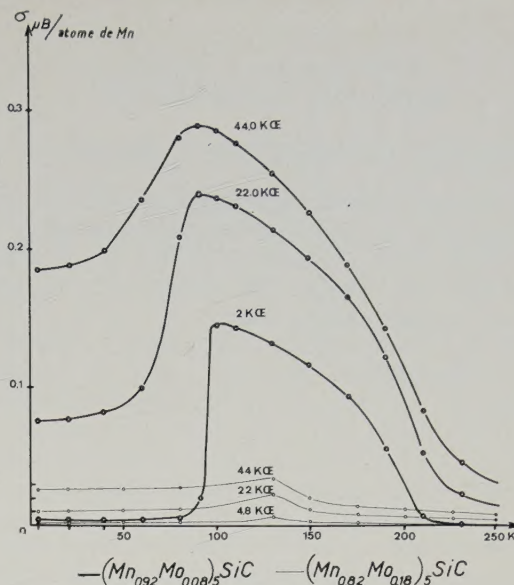


FIG. 5. — Courbes d'aimantation de $(\text{Mn}_{0.92}\text{Mo}_{0.08})_5\text{SiC}$ et de $(\text{Mn}_{0.82}\text{Mo}_{0.18})_5\text{SiC}$ en fonction de la température.

tique (fig. 6). Le moment magnétique de Mn_5SiC diminue quand la teneur en molybdène augmente (fig. 3). Au-delà de 16 % atomique, ne demeure qu'une transition magnétique du type antiferromagnétique-paramagnétique; la variation de l'in-

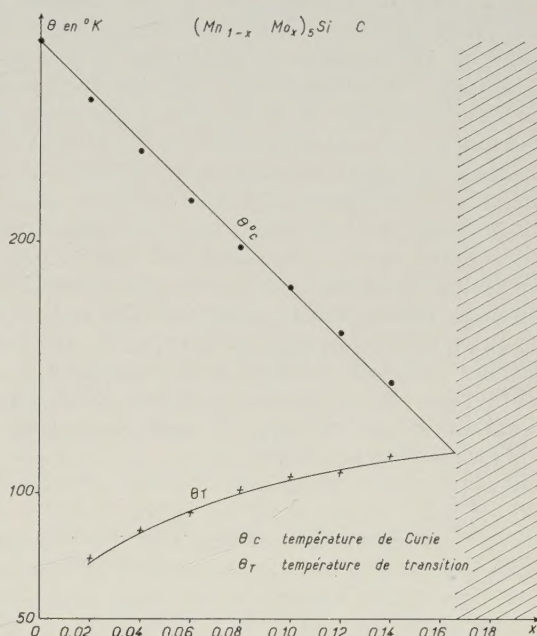


FIG. 6. — Variation des températures de transition et de Curie de la solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)_5\text{SiC}$.

verse de la susceptibilité en fonction de la température — suivie entre 300 K et 800 K sur le composé à 18 % atomique — est linéaire (fig. 5). Compte tenu des résultats précédents la solution solide $(\text{Mn}_{0.94}\text{Mo}_{0.06})_5\text{SiC}$ a donc été choisie pour effectuer les études par diffraction de neutrons.

III. — INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE NEUTRONS DANS L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE.

I. Position des carbone dans Mn_5SiC .

Les données cristallographiques de Mn_5SiC (Spinat *et al.*, 1970) sont les suivantes : $a = 10,198$ (1) Å ; $b = 8,035$ (1) Å ; $c = 7,630$ (1) Å ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V = 625,2$ Å³ ; $D_{mes} = 6,62 \pm 0,03$; $D_{cal} = 6,67$; $Z = 8$; groupe spatial : $Cmc2_1$.

Un spectre de diffraction de neutrons a été effectué à température ambiante, avec la longueur d'onde $\lambda = 1,1375$ Å, sur un échantillon cylindrique et fritté, d'une vingtaine de grammes de Mn_5SiC . Le pas choisi a été de $0,05^\circ$ en 2θ et le moniteur fixé à 150 000 coups. Le balayage en 2θ a été fait à partir de 5° jusqu'à 64° ; compte tenu des paramètres, au-delà de 34° les raies se chevauchent et le spectre est difficilement exploitable. On a vérifié que les règles d'extinctions du groupe spatial étaient respectées. Les intensités des raies ont été mesurées en « point par point », déduction faite du bruit de fond relevé sur une courbe expérimentale. Afin d'obtenir l'intensité absolue de chaque raie, les spectres de Mn_5SiC et d'une poudre étalon de nickel, disposés dans un cylindre en vanadium, ont été observés dans les mêmes conditions expérimentales.

Les corrections d'absorption ont été calculées à partir de μ (coefficient linéaire d'absorption) et r (rayon de l'échantillon cylindrique). Le μr de Mn_5SiC pour le batonnet fritté est égal à 0,25 et celui de l'échantillon en poudre à 0,17 (cylindre en vanadium $\phi = 10$ mm). Ces valeurs permettent de considérer l'absorption comme pratiquement constante pour l'ensemble des 2θ balayé (Bacon, 1962).

Le programme d'affinement par moindres carrés utilisé (Mériel *et al.*, 1963 ; Roche et Mériel, 1959) a été conçu de façon à permettre l'affinement des paramètres atomiques à partir des intensités des raies provenant d'un spectre de poudre, que ces raies soient simples ou qu'elles correspondent à la superposition de réflexions d'indices différents. Ainsi, dans le cas présent, 21 raies représentant 33 réflexions ont été utilisées.

Les positions des manganèse et du silicium étant fixées (Spinat *et al.*, 1970), il fallait vérifier et affiner les positions des carbone. En partant des hypothèses qui découlaient des sections de densité électroniques faites à partir des intensités recueillies aux rayons X, une série de cycles d'affinement sur les coordonnées des carbone et sur le facteur de température général a conduit à $R = 0,04$ ($B = 0,14$ Å²) avec :

$$R = \frac{\sum_i |I_{i obs} - I_{i cal}|}{I_{i cal}}$$

les I_{obs} étant mesurées en valeurs relatives.

Un affinement sur les intensités absolues a conduit à $R = 0,046$, valeur qui confirme à la fois

la formule chimique, entre autres la composition en carbone, et le nombre de groupements formulaires trouvés pour la phase Mn_5SiC (Spinat *et al.*, 1970) (tabl. I).

TABLEAU I.

Intensités absolues de Mn_5SiC (neutrons.)

Indices	$I_{cal.abs.}$	$I_{obs.abs.}$	
110	147	114	
200	11	17	
111	192	163	
020	64	197	
002	31	17	
021	635	686	
112	131	211	
220	1549	1742	1715
310	193		
202	3849		3824
221	1905	2055	1961
311	150		
022	1059		1063
130	645	3109	3075
400	2564		
131	16	160	157
222	143		
312	1		
113	1579		1626
420	235	5303	5362
023	15		
132	4098		
402	831		
330	124		
421	407		406
331	125	130	69
040	5		
223	156	585	503
510	224		
313	205		
041	22		17
511	329	415	286
004	86		
512	100		37

Des essais d'affinement sur les atomes de manganèse et de silicium — chaque atome étant affiné successivement, les autres restant fixes — n'ont donné aucune variation sensible des positions atomiques ($< 1/1000$ de maille). Le tableau II récapitule les coordonnées atomiques de Mn_5SiC avec les écarts type.

Les atomes de carbone se situent dans des prismes droits à bases triangulaires, légèrement déformés, dont les six sommets sont occupés par des atomes métalliques (fig. 7). La phase Mn_5SiC est à rapprocher de la famille des composés du type cémentite : Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 ... (Fasiska et

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques de Mn_5SiC .

	x	y	z
Mn_1	0,1478 (6)	0,3352 (8)	0,3810 (4)
Mn_2	0,0000 (0)	0,4546 (6)	0,6769 (9)
Mn_2^*	0,0000 (0)	0,1386 (5)	0,1861 (10)
Mn_3	0,1252 (2)	0,0056 (6)	0,4389 (9)
Mn_4	0,1211 (2)	0,1796 (3)	0,6894 (9)
Mn_5	0,1469 (5)	0,3408 (8)	0,0000 (0)
Si	0,2520 (5)	0,0782 (7)	0,1869 (11)
C	0,000 (0)	0,203 (5)	0,482 (10)
C^*	0,000 (0)	0,183 (7)	0,904 (10)

Jeffrey, 1965 ; Sénateur, 1967) dans lesquels le carbone admet un même type d'environnement ; l'analogie s'étend même aux seconds voisins qui sont au nombre de trois (fig. 7 et tabl. III). Les tétrakaï-

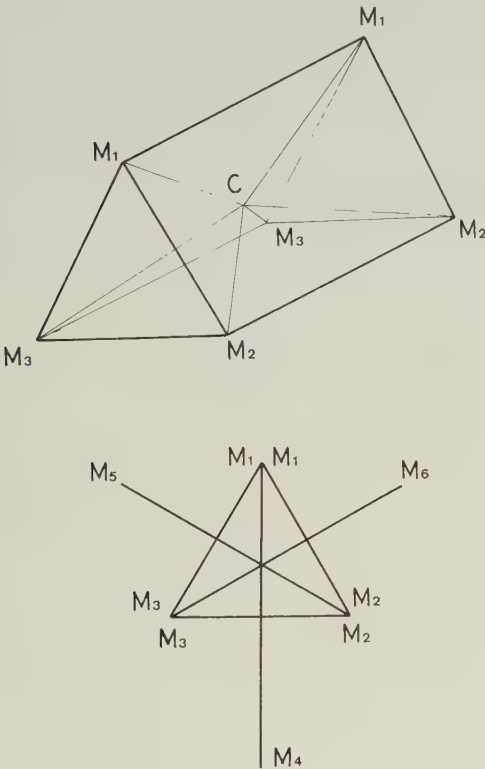


FIG. 7. — Entourage des carbone dans Mn_5SiC et Fe_3C .

décàèdres, formés par les 9 atomes, sont liés les uns aux autres par deux faces parallèles à la direction $[100]$. Ils ont en commun 4 atomes de manganèse soit : Mn_2 , Mn_2^* , Mn_3 , Mn_3 ou Mn_2 , Mn_2^* ,

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1976.

TABLEAU III.

Distances carbone-métal dans Mn_5SiC et Fe_3C (en Å).

A T O M E		1 ^{er} voisins						2 ^e voisins											
		M ₁			M ₂			M ₃			M ₄			M ₅			M ₆		
		Mn ₁	Mn ₅	Fe ₅	Mn ₃	Fe ₆	Mn ₄	Fe ₆	Mn ₂ [*]	Fe ₅	Mn ₂	Fe ₆	Mn ₂ [*]	Fe ₆					
Mn ₅ SiC	C	2,011			2,060		2,017		3,156		2,508		2,315						
	C [*]	2,088			2,002		2,050		3,073		2,785		2,182						
Fe ₃ C	C		1,97		2,04		2,04		2,86		2,37		2,37						

Mn_4 , Mn_4 (fig. 8). Les distances C-C* pour deux atomes situés dans des prismes consécutifs sont trop grandes pour être des distances de liaison (3,22 Å et 3,00 Å). Ceci est en accord avec les résultats publiés sur les carbures.

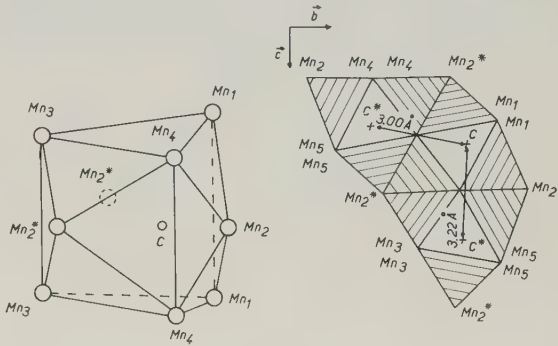


FIG. 8. — Environnement tétrakaïdécédrique des atomes de carbone.

Ainsi, compte tenu de la filiation qui existe entre Mn_5SiC et les phases intermétalliques complexes (Spinat *et al.*, 1975), spécialement celles de Laves du type MgZn_2 (Friauf, 1927), il apparaît nettement que la phase Mn_5SiC joue un rôle capital comme élément charnière entre les composés du type cémentite et les phases intermétalliques complexes.

2. Solutions solides : étude structurale de la substitution.

a) Substitution par le fer.

Préalablement à l'étude du spectre de neutrons, les paramètres cristallins de la solution solide $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_5\text{SiC}$ ont été affinés à partir des mesures provenant d'un cliché de rayons X de Seeman-Bohlin.

Les résultats sont les suivants : $a = 10,108$ (1) Å ; $b = 7,998$ (1) Å ; $c = 7,546$ (1) Å ; $V = 609,3$ Å³.

Un spectre de diffraction de neutrons a été effectué à température ambiante avec la longueur

d'onde $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$ sur une poudre disposée dans un cylindre de vanadium ($\varnothing = 8 \text{ mm}$, $8^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$, moniteur 200 000 coups), toutes les autres conditions restant identiques par ailleurs à celles utilisées lors du spectre de Mn_5SiC . On a vérifié les règles d'extinction $Cmc2_1$ et exploité les intensités des raies jusqu'à $2\theta = 41^\circ$.

Plusieurs affinements effectués sur les coordonnées atomiques avec différents taux d'occupation en fer pour les sites métalliques ont conduit aux positions atomiques suivantes :

	X	Y	Z
Mn_1	0,125	0,360	0,370
$(\text{Mn}, \text{Fe})_2$	0,000	0,397	0,586
$(\text{Mn}, \text{Fe})_2^*$	0,000	0,161	0,123
Fe_3	0,124	0,025	0,448
Fe_4	0,136	0,180	0,663
Mn_5	0,150	0,150	0,000
Si	0,247	0,028	0,191
C	0,000	0,160	0,482
C*	0,000	0,175	0,904

avec un facteur final $R = 0,10$ ($B = 0,6 \text{ \AA}^2$) (tabl. IV).

Compte tenu du grand nombre de paramètres à affiner et du peu de données — 23 raies correspondant à 35 réflexions — la précision sur les coordonnées atomiques ne dépasse pas 1/100 de maille, malgré la limitation, à chaque affinement, du nombre de paramètres variables.

La présence de fer dans les sites Mn_2 , Mn_2^* , Mn_3 et Mn_4 est certaine. Les sites Mn_3 et Mn_4 sont totalement substitués alors que Mn_2 et Mn_2^* ne le sont que partiellement avec une répartition égale entre eux. Ainsi, lors de la substitution par le fer, on peut envisager le mécanisme suivant : au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en fer de la solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{SiC}$, les sites Mn_3 , Mn_4 sont d'abord substitués, puis simultanément Mn_2 , Mn_2^* . Le fer, dont le rayon atomique est inférieur à celui du manganèse, a donc tendance à occuper successivement les sites dont le nombre de proches voisins est le plus petit : 11 pour Mn_3 et Mn_4 , 12 pour Mn_2 et Mn_2^* .

b) Substitution par le molybdène.

Le processus suivi pour l'étude de $(\text{Mn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09})_5\text{SiC}$ est identique à celui de la solution solide précédente ; seules varient, lors de l'obtention du spectre de neutrons, les conditions expérimentales suivantes :

Paramètres cristallins : $a = 10,211(1) \text{ \AA}$; $b = 8,121(1) \text{ \AA}$; $c = 7,656(1) \text{ \AA}$; $V = 634,9 \text{ \AA}^3$; longueur d'onde $\lambda = 1,136 \text{ \AA}$, moniteur 250 000 coups, cylindre en vanadium $\varnothing = 10 \text{ mm}$, $9^\circ \leq 2\theta \leq 69^\circ$, intensités des raies mesurées jusqu'à $2\theta = 42^\circ$.

Compte tenu des résultats obtenus par diffraction de rayons X sur la solution solide $(\text{Mn}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})_5\text{SiC}$ (Spinat *et al.*, 1970) dans laquelle les atomes de molybdène semblaient se répartir indifféremment dans les sites Mn_1 et Mn_5 , plusieurs affinements ont été effectués ici, sur les coordonnées atomiques de

TABLEAU IV.

Intensités de $(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_5\text{SiC}$
(neutrons, $T = 300 \text{ K}$).

Indices	Intensités observées	Intensités calculées
1 1 0	12115	12420
1 1 1	5745	5970
0 2 1	550	670
1 1 2	1790	1950
2 2 0 } 3 1 0 }	2250	1820
2 0 2	2730	2340
2 2 1 } 3 1 1 }	1740	2260
0 2 2	1050	1390
1 3 0	600	760
4 0 0	120	20
1 3 1	160	90
4 2 0 } 0 2 3 } 1 3 2 }	1150	1240
4 0 2 } 3 3 0 }	620	570
4 2 1	1400	1590
0 4 0	310	400
2 2 3 } 5 1 0 } 3 1 3 }	1770	1360
0 4 1	1720	1850
5 1 1 } 0 0 4 }	2990	2550
4 2 2 } 2 4 0 }	7840	7380
3 3 2	5120	5110
1 1 4 } 2 4 1 } 1 3 3 }	1930	2190
2 0 4 } 0 4 2 }	680	560
4 2 3	1880	2070

Mn_1 et Mn_5 avec une occupation variable en molybdène de ces sites. Les meilleurs résultats correspondent à une répartition égale entre Mn_1 et Mn_5 (taux d'occupation = 30 %). Un dernier affinement sur les coordonnées atomiques de Mn_1 , Mn_5 , C et C* et le facteur de température général, conduit,

TABLEAU V.

Intensités de $(\text{Mn}_{0,94}\text{Mo}_{0,06})_5\text{SiC}$
(neutrons, $T = 300\text{ K}$).

Indices	Intensités observées	Intensités calculées
110	0	35
200	0	4
111	0	80
020	264	135
002	176	62
021	346	345
112	0	80
220 } 310 }	1890	1920
202	3793	3837
221 } 311 }	2282	2298
022	1379	1410
130	458	457
400	1920	1950
131	0	30
222 } 312 }	188	117
113	1255	1251
420 } 023 } 132 }	4220	4184
402 } 330 } 421 }	505	494
331 } 040 }	358	303
223 } 510 } 313 } 041 }	50	67
511 } 004 }	370	392
240 } 422 }	41	35
332	0	6
114 } 241 } 133 }	153	215
042	0	20
204	0	100
512	0	100
024	0	30
600	0	20
242	0	80
423 } 224 } 314 } 530 } 333 }	640	820
150	0	60
531	0	20
440 } 043 }	23	21

pour 35 raies représentant 54 réflexions à $R_1 = 0,045$ ($B = 0,85\text{ Å}^2$) (tabl. V) et aux positions atomiques suivantes :

	X	Y	Z
$(\text{Mn}, \text{Mo})_1$	0,124	0,337	0,382
Mn_2	0,000	0,454	0,677
Mn_2^*	0,000	0,139	0,186
Mn_3	0,126	0,050	0,439
Mn_4	0,121	0,180	0,689
$(\text{Mn}, \text{Mo})_5$	0,163	0,336	0,000
Si	0,252	0,078	0,187
C	0,000	0,193	0,486
C^*	0,000	0,182	0,905

Le molybdène se substitue donc dans les sites présentant le plus grand nombre de proches voisins, soit 14 (Spinat *et al.*, 1970).

Ainsi dans la phase Mn_5SiC la substitution d'atomes de manganèse par d'autres atomes de métaux de transition est partiellement ordonnée et dépend du rayon atomique de l'atome substituant. Elle se fait préférentiellement, pour un atome de rayon atomique inférieur à celui du manganèse (Fe), dans les sites possédant le plus petit nombre de proches voisins, et pour les atomes de rayon atomique supérieur à celui du manganèse (Mo) dans les sites présentant le plus grand nombre de proches voisins. Ces résultats sont en accord avec les études déjà réalisées sur les phases intermétalliques complexes (Shoemaker *et al.*, 1965).

IV. — ÉTUDE DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS.

Un spectre de diffraction de neutrons a été effectué sur Mn_5SiC à 4,2 K avec la longueur d'onde $\lambda = 1,1375\text{ Å}$. Toutes les conditions définies précédemment pour les spectres à température ambiante restent identiques. Le balayage en 2θ , pour des raisons pratiques, a été limité supérieurement à 29° . Les intensités des raies figurent dans le tableau VI.

La présence d'anomalie magnétique à basse température, signalée sur Mn_5SiC , a conduit à étudier la solution solide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)_5\text{SiC}$ qui, pour des teneurs en molybdène inférieures à 16 %, présente des phénomènes plus faciles à interpréter.

Une étude par diffraction de neutrons ($\lambda = 1,140\text{ Å}$) parallèle à celle effectuée sur Mn_5SiC a donc été entreprise sur le composé $(\text{Mn}_{0,91}\text{Mo}_{0,09})_5\text{SiC}$. Les intensités des raies figurent dans le tableau VII.

Les spectres obtenus à 4,2 K font apparaître une contribution magnétique sur des raies nucléaires, et des raies purement magnétiques qui ne peuvent être indexées, ni dans la maille définie précédemment, ni dans une maille multiple admettant des paramètres raisonnables. Ces observations laissent penser que la structure magnétique est d'un abord

TABLEAU VI.

Intensités mesurées pour les spectres de neutrons de Mn_5SiC (cryostat, $M = 150\,000$).

Indices	Intensités $T = 300\text{ K}$	Intensités $T = 4,2\text{ K}$
110	1184	1831
200	0	8035
111	689	2182
020	754	3929
002	0	1994
021	4666	11658
112 } 220 } 310 }	14564	17351
202	30349	31332
221 } 311 }	15433	17745
022	7914	8472
130 } 400 }	24205	35265
131 } 222 } 312 }	1240	2077
113	12625	16721

difficile et qu'une solution s'appuyant sur une décomposition du réseau des atomes des métaux de transition en sous-réseaux magnétiques simples, est exclue.

L'interprétation des spectres et la discussion des résultats ont fait l'objet d'un travail (Spinat, 1971) basé sur l'existence de deux réseaux, l'un possédant une structure de spin hélimagnétique dont le vecteur de propagation $\vec{\tau}$ est parallèle à $[100]$, l'autre une structure de spin antiferromagnétique colinéaire, les spins dans ce dernier cas étant situés dans des plans perpendiculaires à la direction $[100]$. Cette solution permet d'expliquer les spectres de neutrons, en particulier les raies satellites, et peut justifier les propriétés magnétiques observées qui sont généralement très complexes dans les composés hélimagnétiques (Herpin, 1968).

TABLEAU VII.

Intensités mesurées pour les spectres de neutrons de $(\text{Mn}_{0,94}\text{Mo}_{0,06})_5\text{SiC}$ (cryostat, $M = 180\,000$).

Indices	Intensités $T = 300\text{ K}$	Intensités $T = 4,2\text{ K}$
110	0	0
200 } 111 }	0	9220
020	2760	2720
002	2000	7230
021	3720	3410
112 } 220 } 310 }	17400	23500
202	38160	38810
221 } 311 }	22440	24350
022	13520	13230
130	5600	5210
400	18000	23210
131 } 222 } 312 }	1800	3330
113	16100	17260
420 } 023 } 132 }	49500	50500

Il est à noter que l'hypothèse d'une telle structure magnétique ne fait que rejoindre, dans ce type de composé, celle proposée pour le siliciure de manganèse Mn_5Si_3 (Lander *et al.*, 1967).

* * *

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec le laboratoire de M. Fruchart du Centre d'Études de Chimie métallurgique C. N. R. S. Vitry, et le Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique du C. E. N. Saclay. Nous remercions bien sincèrement M. P. Mériel pour l'aide qu'il nous a apportée.

Reçu le 21 novembre 1975.

Accepté le 27 février 1976.

BIBLIOGRAPHIE

- BACON, G. E. (1962). — « Neutron Diffraction », Oxford University Press.
- FASISKA, E. J. et JEFFREY, G. A. (1965). — *Acta Cryst.*, 19, 463.
- FRIEUF, A. (1927). — *Phys. Rev.*, 29, 34.
- HERPIN, A. (1968). — « Théorie du magnétisme », P. U. F.
- LANDER, G. H., BROWN, P. J. et FORSYTH, J. B. (1967). — *Proc. Phys. Soc.*, vol. 91, 332.
- MÉRIEL, P., ROCHE, F. et RABOT, C. (1963). — C. E. A. Service de calcul électronique (Saclay). Rapport n° 161.
- ROCHE, F. et MÉRIEL, P. (1959). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 82, 273.
- SÉNATEUR, J. P. (1967). — *Ann. Chim.*, 2, 103.
- SÉNATEUR, J. P., SPINAT, P. et FRUCHART, R. (1965). — Colloque international du C. N. R. S. Orsay, 127.
- SHOEMAKER, C. B., SHOEMACKER, D. P. et MELLOR, J. (1965). — *Acta Cryst.*, 18, 37.
- SPINAT, P. (1971). — Thèse doctorat d'État, Université de Paris VI.
- SPINAT, P., FRUCHART, R., KABBANI, M. et HERPIN, P. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 171.
- SPINAT, P., SÉNATEUR, J. P., FRUCHART, R. et HERPIN, P. (1972). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 274, 1159.
- SPINAT, P., BROUTY, C., WHULER, A. et HERPIN, P. (1975). — *Acta Cryst.*, B 31, 541.
- SWANSON, H. E. et FUYAT, R. K. (1953). — N. B. S. Circular 539, Col. II, 6.

